

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 9 日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/082563 A1

(51) 国際特許分類: B23B 5/18, B60R 13/02, D06M 11/72, 13/292, 15/41, 15/423, 23/12

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001808

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 8 日 (08.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-051238 2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004) JP
特願2004-167397 2004 年 6 月 4 日 (04.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 名古屋油化株式会社 (NAGOYA OILCHEMICAL CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒4760001 愛知県東海市南柴田町の割 2 1 3 番地の 5 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小川 正則 (OGAWA, Masanori) [JP/JP]; 〒4760001 愛知県東海市南柴田町の割 2 1 3 番地の 5 名古屋油化株式会社内 Aichi (JP). 平野 司芳 (HIRANO, Morimichi) [JP/JP]; 〒4760001 愛知県東海市南柴田町の割

2 1 3 番地の 5 名古屋油化株式会社内 Aichi (JP). 渡辺 剛 (WATANABE, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒4760001 愛知県東海市南柴田町の割 2 1 3 番地の 5 名古屋油化株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 宇佐見 忠男 (USAMI, Tadao); 〒4670035 愛知県名古屋市瑞穂区弥富町月見ヶ岡 3 2 番地 1 0 2 号 Aichi (JP).

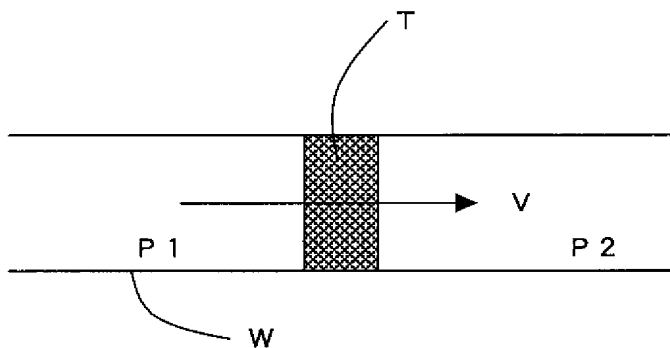
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

[続葉有]

(54) Title: FLAME-RETARDANT POROUS SHEETS, MOLDINGS THEREOF, AND FLAME-RETARDANT ACOUSTICAL ABSORBENTS FOR AUTOMOBILES

(54) 発明の名称: 難燃性多孔質材料シート、その成形物および自動車用難燃性吸音材料



(57) Abstract: The invention aims at providing fibrous sheets and foamed synthetic resin sheets which are rich in flame retardance, moldings thereof, and flame-retardant acoustical absorbents for automobiles made by using the moldings, and provides flame-retardant porous sheets (such as flame-retardant fibrous sheets and flame-retardant foamed synthetic resin sheets) which bear flame retardant capsules adhering to the fibers or the foamed synthetic resins. When the flame retardant capsules are exposed to high temperature, the synthetic resin films of the capsules are broken and the flame retardant is thereby exposed to impart self-extinguishing properties to the fibrous sheet or the foamed synthetic resin sheet. Moldings of the flame-retardant porous sheets exhibit high

flame retardance and retain the air permeability inherent in the fibrous sheets or the foamed synthetic resin sheets, thus being useful as flame-retardant acoustical absorbents for automobiles or buildings.

(57) 要約: 本発明の課題は、難燃性に富む繊維シート、合成樹脂発泡体シートおよびその成形物および該成形物を使用した自動車用難燃性吸音材料を提供することにある。繊維、合成樹脂発泡体に難燃剤カプセルを付着せしめた難燃性繊維シート、難燃性合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シートを提供する。該難燃剤カプセルは高温に曝されると合成樹脂被膜が破れて難燃剤が露出し、繊維シート、合成樹脂発泡体シートに自己消火性を付与する。該難燃性多孔質材料シートの成形物は高い難燃性を示しかつ繊維シートや合成樹脂発泡体シートの通気性を阻害しないことから、例えば自動車や建築物の難燃性吸音材料等に有用である。

WO 2005/082563 A1



IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG,

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))
— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

難燃性多孔質材料シート、その成形物および自動車用難燃性吸音材料 技術分野

- [0001] 本発明は、自動車や建築物の難燃性吸音材料等に使用される難燃性繊維シート、難燃性合成樹脂発泡体シートその成形物、および自動車用難燃性吸音材料に関するものである。

背景技術

- [0002] 従来、この種の繊維シートとしては、繊維のウェブシートをニードルパンチングによって絡合したニードル不織布あるいはニードルフェルト、繊維のウェブを合成樹脂によって結着した樹脂不織布あるいは樹脂フェルト、繊維の編織物等が提供されている（例えば特許文献1, 2参照）。

- [0003] 特許文献1: 特開平11-61616号公報
特許文献2: 特開平8-39596号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] この種の繊維シートには吸音性や断熱性と共に難燃性が要求される。従来該繊維シートに難燃性を付与するには、該繊維にテトラクロロフタル酸、テトラブロモフタル酸、テトラブロモビスフェノールA、三酸化アンチモン、塩化パラフィン、燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、燐酸2グアニジン等の難燃剤を含有させるか、あるいは繊維シートに上記難燃剤を含浸させていた（例えば特許文献3-5参照）。

特許文献3: 特開平7-126913号公報

特許文献4: 特開平8-27618号公報

特許文献5: 特開平8-260245号公報 しかし上記難燃剤含有繊維は非常に高価であり、また難燃剤を含有させることによって繊維の強度、耐候性等が劣化するし、繊維シートに該難燃剤を含有させた場合には、該繊維シートの通気性が該難燃剤によって阻害されて吸音性に悪影響が及ぼされたり、樹脂溶液を含浸させる際には該難燃剤が離脱したりするおそれがある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は上記従来の課題を解決するための手段として、多孔質材料に難燃剤を合成樹脂被膜で被覆した難燃剤カプセルを付着せしめた難燃性多孔質材料シートを提供するものである。該難燃剤カプセルは多孔質材料に対して5〜80質量%添加されていることが望ましい。該難燃剤は水溶性であり、該合成樹脂被膜は水不溶性であることが望ましい。該多孔質材料は繊維であることが望ましい。また該繊維は中空繊維であるかまたは中空繊維が混合されていることが望ましく、該繊維には融点180℃以下の低融点繊維が混合されていることが望ましい。該繊維には合成樹脂バインダーが繊維に対して5〜200質量%添加されていることが望ましい。また該合成樹脂バインダーは水溶液であることが望ましく、該水溶液には水溶性樹脂が溶解されていることが望ましい。該合成樹脂バインダーはフェノール系樹脂であり、スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されていることが望ましい。また更に、該多孔質材料は合成樹脂発泡体であることが望ましく、該合成樹脂発泡体には合成樹脂バインダーが合成樹脂発泡体に対して5〜200質量%添加されていることが望ましい。該合成樹脂バインダーは水溶液であることが望ましい。該水溶液には水溶性樹脂が溶解されていることが望ましい。該合成樹脂バインダーはフェノール系樹脂であり、スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されていることが望ましい。また本発明は上記難燃性多孔質材料シートを所定形状に成形した成形物を提供するものである。該成形物の通気抵抗が $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ であることが望ましい。また更に、本発明は、上記難燃性多孔質材料シートの片面または両面に他の多孔質材料シートを積層した積層物を提供するものである。また更に、本発明は、該難燃性多孔質材料シートの片面または両面に厚さ $10 \sim 200 \mu \text{m}$ の熱可塑性プラスチックフィルムを介して他の多孔質材料シートを積層した積層物、また更に、本発明は、難燃性多孔質材料シートの片面または両面にホットメルト接着剤粉末を $1 \sim 100 \text{ g} / \text{m}^2$ の割合で散布し、該ホットメルト接着剤粉末散布層を介して他の多孔質材料シートを積層した積層物を提供する。また更に本発明は、上記積層物を所定形状に成形した成形物を提供する。該成形物の通気抵抗は $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ であることが望ましい。また更に本発明は、上記成形物からなる自動車用難燃性吸音材料を提供するもので

ある。

発明の効果

[0006] 〔作用〕 本発明の難燃性繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シートは高温に曝されると付着している難燃剤カプセルが発泡して被膜が破れて難燃剤が露出し、該難燃性多孔質材料シートに自己消火性を付与する。該難燃剤カプセルは粒子状で難燃性多孔質材料シートに付着しているから該難燃性多孔質材料シートの通気性を阻害しない。該難燃性多孔質材料シートが特に、難燃性繊維シートの場合、該繊維は中空繊維であるかまたは中空繊維が混合されていると、繊維シートの剛性が向上する。更に該繊維には融点180℃以下の低融点繊維が混合されているか、または繊維が合成樹脂バインダーによって結着されていると、該繊維シートの剛性が向上し、そして該繊維シートは成形性を獲得する。通常合成樹脂バインダーは引火性のない低毒性の取扱い容易な水溶液として提供され、該水溶液は該難燃性多孔質材料シートに含浸されるが、該難燃剤カプセルの合成樹脂被膜が水不溶性であると、該水溶液に該被膜が溶解せず、カプセルが破損しない。水溶液には水溶性樹脂が溶解されていると、該難燃性多孔質材料シートに対する難燃剤カプセルの付着力が向上し、また該水溶性樹脂は離型剤にもなり、難燃性多孔質材料シートをプレス成形した場合、成形物の型離れ性を向上させる。

[0007] 〔効果〕 本発明の難燃性繊維シート、難燃性合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シートは高い難燃性を有し、同時に良好な吸音性を示す。本発明を以下に詳細に説明する。

図面の簡単な説明

[0008] 〔図1〕通気抵抗の測定原理の説明図

発明を実施するための最良の形態

[0009] 〔多孔質材料〕 本発明で使用される多孔質材料としては、例えば、繊維、合成樹脂発泡体がある。本発明において該多孔質材料は、繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートとして使用される。

[0010] 〔繊維〕 本発明において使用される繊維としては、例えば、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アクリル繊維、ウレタン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維

、アセテート繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等のポリオレフィン繊維、アラミド繊維等の合成繊維、羊毛、モヘア、カシミア、ラクダ毛、アルパカ、ビキューナ、アンゴラ、蚕糸、キワタ、ガマ繊維、パルプ、木綿、ヤシ繊維、麻繊維、竹繊維、ケナフ繊維等の天然繊維、デンプン系繊維、ポリ乳酸系繊維、キチンキトサン系繊維等の生分解性繊維、レーヨン（人絹、スフ）、ポリノジック、キュプラ、アセテート、トリアセテート等のセルロース系人造繊維、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、石綿繊維等の無機繊維、これらの繊維を使用した繊維製品のスクラップを解繊して得られた再生繊維等である。これらの繊維は、単独あるいは2種以上組合わせて使用される。上記合成繊維、無機繊維の繊度は通常0.01〜30dtex、上記天然植物繊維の繊度は通常0.01〜1.0mmである。更に望ましい繊維としては、中空繊維がある。

[0011] 該中空繊維は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリ-1,4-ジメチルシクロヘキサンテレフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46、ナイロン10等のポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、アクリル、ウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アセテート等の熱可塑性樹脂からなる。これらの中空繊維は単独あるいは2種以上組合わせて使用される。該中空繊維は、熔融紡糸法や、2種のポリマーを複合紡糸して得られた繊維の一方の成分を優先的に溶出除去する等の公知の方法によって製造される。該中空繊維は、1個または2個以上の断面円形、楕円形等の形状の中空管部を有しており、中空率が5%〜70%、望ましくは10%〜50%である。なお該中空率は繊維断面積に対する中空管部断面積の割合である。また該中空繊維の繊度は、1dtex〜50dtexの範囲であり、望ましくは2dtex〜20dtexの範囲である。上記中空繊維を他の繊維と混合して使用する場合には、上記中空繊維は10質量%以上混合されることが望ましい。上記中空繊維を使用すると、チューブ効果によって繊維シートの剛性が向上する。

[0012] 更に本発明にあつては、融点が180℃以下である低融点繊維を使用してもよい。該低融点繊維としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン系繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリウレタン繊維、ポリエステル繊維、ポリエステル共重合体繊維、ポリ

アミド繊維、ポリアミド共重合体繊維、あるいは融点180℃以上の通常繊維を芯として上記低融点繊維を鞘とした芯-鞘型複合繊維等がある。これらの低融点繊維は、単独あるいは2種以上組合わせて使用される。該低融点繊維の繊度は、0.1dtex〜60dtexの範囲である。上記低融点繊維は通常上記繊維に1〜50質量%混合される。

[0013] 〔繊維シート〕 本発明の繊維シートは、通常不織布あるいは編織物として提供される。不織布としてはニードルパンチ不織布、後記する合成樹脂バインダーを使用した樹脂不織布、上記低融点繊維単独あるいは上記低融点繊維を通常繊維に混合した混合繊維のウェブあるいはニードルパンチ不織布を加熱処理して繊維相互を融着させた融着不織布等がある。

[0014] 〔合成樹脂発泡体〕 本発明で使用される合成樹脂発泡体としては、例えば、連続気泡構造を有するポリウレタン発泡体（軟質ポリウレタン発泡体、硬質ポリウレタン発泡体を含む）、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン発泡体、ポリ塩化ビニル発泡体、ポリスチレン発泡体、アクリロニトリルスチレン-ブタジエン共重合体、メラミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ系樹脂発泡体、エポキシ樹脂発泡体、1価フェノール、多価フェノール等のフェノール系化合物からなるフェノール系樹脂発泡体等がある。

本発明において上記合成樹脂発泡体は、合成樹脂発泡体シートとして使用される。

[0015] 〔難燃剤カプセル〕 本発明の難燃剤カプセルは、難燃剤粉末を合成樹脂被膜で被覆したものである。上記難燃剤としては、例えば燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、ケイ酸アンモニウム、臭化アンモニウム、塩化アンモニウム等のアンモニウム塩、燐酸エステル類、スルファミン酸グアニジン、メチロールスルファミン酸グアニジン、硫酸グアニジン、燐酸1グアニジン、燐酸2グアニジン、メチロール燐酸グアニジン、燐酸エステルグアニジン塩、燐酸エステルジメチロールグアニジン、臭化水素酸グアニジン、テトラブロムフタル酸グアニジン、塩酸グアニジン、メチロール塩酸グアニジン、テトラホウ酸グアニジン等のグアニジン塩類、ホウ砂、水ガラス、錫酸ソーダ、タングステン酸ソーダ等の金属塩類が例示される。上記難燃剤としては、燃焼時に有害なハロゲン含有ガスが発生しない化合

物、例えば燐酸アンモニウム、ポリ燐酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、ケイ酸アンモニウム等のハロゲンを含まない化合物を選択することが望ましい。

- [0016] 上記合成樹脂被膜に使用される合成樹脂としては、例えばポリスチレン樹脂、ポリメタクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂が例示され、水不溶性の合成樹脂を選択することが望ましい。
- [0017] 上記難燃剤を上記合成樹脂によって被覆するには、例えば界面重合法、インサイチュー重合法、コアセルベーション法、液中乾燥法、融解分散冷却法、気中懸濁被覆法、噴霧乾燥法、高速気流中衝撃法等が適用される。上記難燃剤カプセルの粒子径は通常0.5-60 μm 、望ましくは5-40 μm に設定される。
- [0018] 上記難燃剤カプセルとしては、ポリ燐酸アンモニウム系難燃剤カプセルとしてTERRAJU C-60, C-70, C-80(いずれも商品名:BUDENHEIM IBERICA社製)、燐・窒素化合物系難燃剤カプセルとしてノネンB984-5(商品名:丸菱油化工業株式会社製)、ポリ燐酸アンモニウム系難燃剤カプセルとしてエクソリットAP462(クラリアントジャパン社製)等が市販されている。
- [0019] [熱膨張性粒体] 本発明の使用においては、該難燃性繊維シート、難燃性合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シートに熱膨張性粒体を添加してもよい。該熱膨張性粒体としては、例えば低軟化点を有する熱可塑性樹脂と低沸点溶剤とからなる。低軟化点を有する熱可塑性樹脂としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等の脂肪族または環式アクリレートおよび/またはメタクリレート、メチ

ルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、iso-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン等のハロゲン含有単量体、エチレン、プロピレン、等のオレフィン類、イソプレン、クロロプレン、ブタジエン等のジエン類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、アトロパ酸、シトラコン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、アリルアルコール等の水酸基含有単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド類、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート等のアミノ基含有単量体、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアリルエーテル等のエポキシ基含有単量体、その他ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の水溶性単量体、また上記 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、p-トリメトキシシリルスチレン、p-トリエトキシシリルスチレン、p-トリメトキシシリル- α -メチルスチレン、p-トリエトキシシリル- α -メチルスチレン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β (N-ビニルベンジルアミノエチル- γ -アミノプロピル)トリメトキシシラン・塩酸塩等のような加水分解性シリル基含有ビニル単量体等の一種または二種以上の重合体または上記重合体をジビニルベンゼン、ジエチレングリコールジアクリレート等の多価アクリレートまたはメタクリレート、ジアリルフタレート、アリルグリシジルエーテル等の架橋剤で架橋させた重合体、低軟化点ポリアミド、低軟化点ポリエステル等の望ましくは180°C以下の軟化点を有する熱可塑性樹脂であり、低沸点溶剤としては、例えばn-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ペンタン、イソペンタン、n-ブタン、イソブタン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、ガソリン、エチルエーテル、アセトン、ベンゼン等の沸点150°C以下の有機溶剤がある。そして熱膨張性粒体は上記熱可塑性樹脂粒体に上記低沸点溶剤を含浸させた発泡性ビーズ、上記低軟化点熱可塑性樹脂のシェル

中に上記低沸点溶剤を充填したマイクロカプセル等からなる。該粒体の径は通常0.5〜1000 μm である。更に本発明に使用する熱膨張性粒体としては、ひる石、パーライト、シラスバルーンのような熱膨張性無機粒体がある。

[0020] 〔合成樹脂バインダー〕 本発明の繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートには、合成樹脂バインダーが塗布あるいは含浸される。上記樹脂不織布には合成樹脂バインダーが使用されるが、上記ニードルパンチ不織布、融着不織布、編織物等の他の繊維シートにも合成樹脂バインダーを塗布または含浸してもよい。上記繊維のバインダーとして使用される合成樹脂としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン−プロピレン共重合体、エチレン−酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、フッ素樹脂、熱可塑性アクリル樹脂、熱可塑性ポリエステル、熱可塑性ポリアミド、熱可塑性ウレタン樹脂、アクリロニトリル−ブタジエン共重合体、スチレン−ブタジエン共重合体、アクリロニトリル−ブタジエン−スチレン共重合体、エチレン−プロピレン共重合体、エチレン−プロピレンターポリマー、エチレン−酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性合成樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化型ポリエステル等のような熱硬化性合成樹脂等が使用されるが、該合成樹脂を生成するウレタン樹脂プレポリマー、エポキシ樹脂プレポリマー、メラミン樹脂プレポリマー、尿素樹脂プレポリマー、フェノール樹脂プレポリマー、ジアリルフタレートプレポリマー、アクリルオリゴマー、多価イソシアナート、メタクリルエステルモノマー、ジアリルフタレートモノマー等のプレポリマー、オリゴマー、モノマー等の合成樹脂前駆体が使用されてもよい。上記合成樹脂は単独あるいは二種以上併用されてもよく、通常エマルジョン、ラテックス、水溶液、有機溶剤溶液等として使用される。

[0021] 本発明で使用する合成樹脂バインダーとして望ましいのは、フェノール系樹脂である。以下、本発明で使用するフェノール系樹脂について説明する。〔フェノール系樹脂〕 フェノール系樹脂は、フェノール系化合物とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体とを縮合させることによって得られる。該フェノール系樹脂は、水溶性を付与するためにスルホメチル化および／またはスルフィメチル化されても良い。本発明のフェノール系樹脂は、初期縮合物の水溶液（初期縮合物液）としてシート基材に含浸

される。該初期縮合物液は、所望により、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、*n*-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、*n*-ヘプタノール、*n*-オクタノール、トリメチルノニルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、アビエチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルアセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジ-*n*-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、メチルオキシド、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、ショウノウ等のケトン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の上記グリコール類のエステル類やその誘導体、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、ジエチルセロルブ、ジエチルカルビトール、エチルラクテート、イソプロピルラクテート、ジグリコールジアセテート、ジメチルホルムアミド等の水溶性有機溶剤が使用されてもよい。

[0022] (フェノール系化合物) 上記フェノール系樹脂に使用されるフェノール系化合物としては、一価フェノールであってもよいし、多価フェノールであってもよいし、一価フェノールと多価フェノールとの混合物であってもよいが、一価フェノールのみを使用した場合、硬化時および硬化後にホルムアルデヒドが放出され易いため、好ましくは多価フェノールまたは一価フェノールと多価フェノールとの混合物を使用する。

[0023] (一価フェノール) 上記一価フェノールとしては、フェノールや、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、キシレノール、3, 5-キシレノール、ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノール、*o*-フルオロフェノール、*m*-フルオロフェノール、*p*-フルオロフ

エノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-ブロモフェノール、m-ブロモフェノール、p-ブロモフェノール、o-ヨードフェノール、m-ヨードフェノール、p-ヨードフェノール、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、o-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、p-ニトロフェノール、2, 4-ジニトロフェノール、2, 4, 6-トリニトロフェノール等の一価フェノール置換体、ナフトール等の多環式一価フェノールなどが挙げられ、これら一価フェノールは単独でまたは二種以上混合して使用することが出来る。

- [0024] (多価フェノール) 上記多価フェノールとしては、レゾルシン、アルキルレゾルシン、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ハイドロキノン、アルキルハイドロキノン、フロログルシン、ビスフェノール、ジヒドロキシナフタリン等が挙げられ、これら多価フェノールは単独でまたは二種以上混合して使用することができる。多価フェノールのうち好ましいものは、レゾルシンまたはアルキルレゾルシンであり、特に好ましいものはレゾルシンよりもアルデヒドとの反応速度が速いアルキルレゾルシンである。
- [0025] アルキルレゾルシンとしては、例えば5-メチルレゾルシン、5-エチルレゾルシン、5-プロピルレゾルシン、5-n-ブチルレゾルシン、4, 5-ジメチルレゾルシン、2, 5-ジメチルレゾルシン、4, 5-ジエチルレゾルシン、2, 5-ジエチルレゾルシン、4, 5-ジプロピルレゾルシン、2, 5-ジプロピルレゾルシン、4-メチル-5-エチルレゾルシン、2-メチル-5-エチルレゾルシン、2-メチル-5-プロピルレゾルシン、2, 4, 5-トリメチルレゾルシン、2, 4, 5-トリエチルレゾルシン等がある。エストニア産オイルシェールの乾留によって得られる多価フェノール混合物は安価であり、かつ5-メチルレゾルシンのほか反応性の高い各種アルキルレゾルシンを多量に含むので、本発明において特に好ましい多価フェノール原料である。
- [0026] 本発明では上記フェノール系化合物とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体(アルデヒド類)が縮合せしめられるが、上記アルデヒド供与体とは分解するとアルデヒドを生成供与する化合物またはそれらの混合物を意味する。このようなアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロラール、フルフラール、グリオキサール、n-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、o-トル

アルデヒド、サリチルアルデヒド等が例示され、アルデヒド供与体としては例えばパラホルムアルデヒド、トリオキサン、ヘキサメチレンテトラミン、テトラオキシメチレン等が例示される。

[0027] 上記したように水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために、上記フェノール系樹脂をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化することが望ましい。

[0028] (スルホメチル化剤) 水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために使用できるスルホメチル化剤としては、例えば、亜硫酸、重亜硫酸またはメタ重亜硫酸と、アルカリ金属またはトリメチルアミンやベンジルトリメチルアンモニウム等の第四級アミンもしくは第四級アンモニウムとを反応させて得られる水溶性亜硫酸塩や、これらの水溶性亜硫酸塩とアルデヒドとの反応によって得られるアルデヒド付加物が例示される。該アルデヒド付加物とは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロラール、フルフラール、グリオキサール、n-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、o-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒドと、上記水溶性亜硫酸塩とが付加反応したものであり、例えばホルムアルデヒドと亜硫酸塩からなるアルデヒド付加物は、ヒドロキシメタンスルホン酸塩である。

[0029] (スルフィメチル化剤) 水溶性フェノール系樹脂の安定性を改良するために使用できるスルフィメチル化剤としては、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート(ロンガリット)、ベンズアルデヒドナトリウムスルホキシラート等の脂肪族、芳香族アルデヒドのアルカリ金属スルホキシラート類、ナトリウムハイドロサルファイト、マグネシウムハイドロサルファイト等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハイドロサルファイト(亜ジチオン酸塩)類、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩等のヒドロキシアルカンスルフィン酸塩等が例示される。

[0030] 上記フェノール系樹脂の製造の際、必要に応じて、例えば塩酸、硫酸、オルト燐酸、ホウ酸、蔞酸、蟻酸、酢酸、酪酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタリン- α -スルホン酸、ナフタリン- β -スルホン酸等の無機または有機酸、蔞酸ジメチルエステル等の有機酸のエステル類、マレイン酸無水物、フタル酸無水物等の酸無水物、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニ

ウム、蓚酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、燐酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム、イミドスルホン酸アンモニウム等のアンモニウム塩、モノクロル酢酸またはそのナトリウム塩、 α , α' -ジクロロヒドリン等の有機ハロゲン化物、トリエタノールアミン塩酸塩、塩酸アニリン等のアミン類の塩酸塩、サルチル酸尿素アダクト、ステアリン酸尿素アダクト、ヘプタン酸尿素アダクト等の尿素アダクト、N-トリメチルタウリン、塩化亜鉛、塩化第2鉄等の酸性物質、アンモニア、アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、石灰等のアルカリ土類金属の酸化物、炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、燐酸ナトリウム等のアルカリ金属の弱酸塩類等のアルカリ性物質を触媒またはpH調整剤として混合してもよい。

[0031] 「フェノール系樹脂の製造」 上記フェノール系樹脂(初期縮合物)は常法により製造することができ、具体的には、(a) 一価フェノールおよび／または多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させる方法、(b) 一価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物および／または多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、一価フェノールおよび／または多価フェノールとを縮合させる方法、(c) 一価フェノールと多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、一価フェノールおよび／または多価フェノールとを縮合させる方法、(d) 一価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物とを縮合させる方法、(e) 一価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物および／または多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、一価フェノールと多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物とを縮合させる方法等により製造することが出来る。

[0032] 本発明において、望ましいフェノール系樹脂は、フェノール-アルキルレゾルシン共縮合物である。上記フェノール-アルキルレゾルシン共縮合物は、該共縮合物(初期共縮合物)の水溶液の安定性が良く、かつフェノールのみからなる縮合物(初期縮合物)に比較して、常温で長期間保存することが出来るという利点がある。また該水溶液をシート基材に含浸させ、プレキユアして得られる繊維シートや合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートの安定性が良く、該多孔質材料シートを長期間保存しても成

形性を喪失しない。また更にアルキルレゾルシンはアルデヒドとの反応性が高く、遊離アルデヒドを捕捉して反応するので、樹脂中の遊離アルデヒド量が少なくなる等の利点も有する。上記フェノールーアルキルレゾルシン共縮合物の望ましい製造方法は、まずフェノールとアルデヒドとを反応させてフェノール系樹脂初期縮合物を製造し、次いで該フェノール系樹脂初期縮合物にアルキルレゾルシンを添加し、所望なればアルデヒドを添加して反応せしめる方法である。

- [0033] 例えば、上記(a) 一価フェノールおよび／または多価フェノールとアルデヒド類との縮合では、通常一価フェノール1モルに対し、アルデヒド類0.2〜3モル、多価フェノール1モルに対し、アルデヒド類0.1〜0.8モルと、必要に応じて溶剤、第三成分とを添加し、液温55〜100℃で8〜20時間加熱反応させる。このときアルデヒド類は、反応開始時に全量加えてもよいし、分割添加または連続滴下してもよい。
- [0034] 上記フェノール系樹脂初期縮合物をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化する場合、該初期縮合物に任意の段階でスルホメチル化剤および／またはスルフィメチル化剤を添加して、フェノール系化合物および／または初期縮合物をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化する。スルホメチル化剤および／またはスルフィメチル化剤の添加は、縮合反応前、反応中、反応後のいずれの段階で行ってもよい。
- [0035] スルホメチル化剤および／またはスルフィメチル化剤の総添加量は、フェノール系化合物1モルに対して、通常0.001〜1.5モルである。0.001モル以下の場合にはフェノール系樹脂の親水性が充分でなく、1.5モル以上の場合にはフェノール系樹脂の耐水性が悪くなる。製造される初期縮合物の硬化性、硬化後の樹脂の物性等の性能を良好に保持するためには、0.01〜0.8モル程度とするのが好ましい。
- [0036] 初期縮合物をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化するために添加されるスルホメチル化剤および／またはスルフィメチル化剤は、該初期縮合物のメチロール基および／または該初期縮合物の芳香環と反応して、該初期縮合物にスルホメチル基および／またはスルフィメチル基が導入される。
- [0037] このようにしてスルホメチル化および／またはスルフィメチル化したフェノール系樹脂の初期縮合物の水溶液は、酸性(pH1.0)〜アルカリ性の広い範囲で安定であり、

酸性、中性およびアルカリ性のいずれの領域でも硬化することが出来る。特に、酸性側で硬化させると、残存メチロール基が減少し、硬化物が分解してホルムアルデヒドを発生するおそれなくなる。またスルホメチル化および／またはスルフィメチル化したフェノール系樹脂を合成樹脂バインダーとして使用すると、スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されていないフェノール系樹脂を使用した場合よりも難燃性が大きい繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の難燃性多孔質材料シートが出来る。

- [0038] 更に本発明では、上記フェノール系樹脂として、所望なれば、尿素、チオ尿素、メラミン、チオメラミン、ジシアンジアミン、グアニジン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、2, 6ジアミノ-1, 3-ジアミンのアミノ系樹脂単量体および／または該アミノ系樹脂単量体からなる初期縮合体を添加してフェノール系化合物および／または初期縮合物と共縮合せしめてもよい。
- [0039] なお本発明のフェノール系樹脂の初期縮合物(初期共縮合物を含む)に、更に、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体、あるいはアルキロール化トリアゾン誘導体等の硬化剤を添加混合しても良い。上記アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体としては、フェノール系樹脂の初期縮合物(初期共縮合物)の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体と同様なものが使用され、アルキロール化トリアゾン誘導体は尿素系化合物と、アミン類と、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体との反応によって得られる。アルキロール化トリアゾン誘導体の製造に使用される上記尿素系化合物として、尿素、チオ尿素、メチル尿素等のアルキル尿素、メチルチオ尿素等のアルキルチオ尿素、フェニル尿素、ナフチル尿素、ハロゲン化フェニル尿素、ニトロ化アルキル尿素等の単独または二種以上の混合物が例示される。特に望ましい尿素系化合物は尿素またはチオ尿素である。またアミン類としてメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン等の脂肪族アミン、ベンジルアミン、フルフリルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン類のほか更にアンモニアが例示され、これらは単独でまたは二種以上の混合物として使用される。上記アルキロール化トリアゾン誘導体の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド

供与体はフェノール系樹脂の初期縮合物の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体と同様なものである。

- [0040] 上記アルキロール化トリアゾン誘導体の合成には、通常、尿素系化合物1モルに対してアミン類および／またはアンモニアは0.1～1.2モル、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体は1.5～4.0モルの割合で反応させる。上記反応の際、これらの添加順序は任意であるが、好ましい反応方法としては、まずアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体の所要量を反応器に投入し、通常60℃以下の温度に保ちながらアミン類および／またはアンモニアの所要量を徐々に添加し、更に所要量の尿素系化合物を添加し、80～90℃で2～3時間攪拌加熱して反応せしめる方法がある。アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体としては通常37%ホルマリンが用いられるが、反応生成物の濃度をあげるためにその一部をパラホルムアルデヒドに置き換えても良い。またヘキサメチレンテトラミンを用いると、より高い固形分の反応生成物が得られる。尿素系化合物と、アミン類および／またはアンモニアと、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体との反応は通常水溶液で行われるが、水の一部または全部に代えてメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類の単独または二種以上の混合物が使用されても差し支えないし、またアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等の水可溶性有機溶剤の単独または二種以上の混合物が添加使用出来る。上記硬化剤の添加量はアルデヒドおよびアルデヒド供与体の場合は本発明のフェノール系樹脂の初期縮合物(初期共縮合物)100質量部に対して10～100質量部、アルキロール化トリアゾン誘導体の場合は上記フェノール系樹脂の初期縮合物(初期共縮合物)100質量部に対して10～500質量部である。

- [0041] 本発明で使用する合成樹脂バインダーには、更に、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、アルミナ、シリカ、珪藻土、ドロマイト、石膏、タルク、クレイ、アスベスト、マイカ、ケイ酸カルシウム、ベントナイト、ホワイカーボン、カーボンブラック

、鉄粉、アルミニウム粉、ガラス粉、石粉、高炉スラグ、フライアッシュ、セメント、ジルコニア粉等の無機充填材；天然ゴムまたはその誘導体；スチレンーブタジエンゴム、アクリロニトリルーブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレンープロピレンゴム、イソプレンゴム、イソプレンーイソブチレンゴム等の合成ゴム；ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、澱粉、澱粉誘導体、ニカワ、ゼラチン、血粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子や天然ガム類；炭酸カルシウム、タルク、石膏、カーボンブラック、木粉、クルミ粉、ヤシガラ粉、小麦粉、米粉等の充填材；界面活性剤；ステアリン酸、パルミチン酸等の高級脂肪酸、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール等の高級アルコール；ブチリルステアレート、グリセリンモノステアレート等の脂肪酸のエステル類；脂肪酸アミド類；カルナバワックス等の天然ワックス類、合成ワックス類；パラフィン類、パラフィン油、シリコンオイル、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニルアルコール、グリス等の離型剤；アゾジカーボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、P, P'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、アゾビス-2, 2'-(2-メチルグロピオニトリル)等の有機発泡剤；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム等の無機発泡剤；シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、発泡ガラス、中空セラミックス等の中空粒体；発泡ポリエチレン、発泡ポリスチレン、発泡ポリプロピレン等のプラスチック発泡体や発泡粒；顔料、染料、酸化防止剤、帯電防止剤、結晶化促進剤、燐系化合物、窒素系化合物、硫黄系化合物、ホウ素系化合物、臭素系化合物、グアニジン系化合物、燐酸塩系化合物、燐酸エステル系化合物、アミノ系樹脂、環式ホスホン酸エステル等の難燃剤、膨張黒鉛、防災剤、撥水剤、撥油剤、防虫剤、防腐剤、ワックス類、滑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤；DBP、DOP、ジシクロヘキシルフタレートのようなフタル酸エステル系可塑剤やその他のトリクレジルホスフェート等の可塑剤等を添加、混合してもよい。

- [0042] 上記繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートに合成樹脂バインダーを塗布あるいは含浸するには、通常液状合成樹脂あるいは合成樹脂溶液に該多孔質材料シートを浸漬するか、あるいは液状合成樹脂あるいは合成樹脂溶液を該繊維シートにスプレーするか、あるいはナイフコーター、ロールコーター、フローコータ

一等によって塗布する。該多孔質材料シート中の合成樹脂含浸量を調節するには、合成樹脂含浸後、該多孔質材料シートを絞りロールやプレス盤を使用して絞る。特に該多孔質材料シートが繊維シートの場合該繊維シートは厚みを減少するが、該繊維シートに中空繊維が含まれている場合には剛性が高く、絞った後は厚みが弾性的に復元し、ある程度の厚みが確保される。特に該繊維シートに低融点繊維が含まれている場合には、該繊維をシート化後、加熱して低融点繊維を溶融させ、繊維を該溶融物によって結着しておくことが望ましい。そうすると該繊維シートは強度および剛性が更に向上し、合成樹脂含浸の際の作業性が向上し、また絞り後の厚みの復元も顕著になる。上記したように本発明の繊維に中空繊維を含む場合は、シート化した場合シートは高剛性になり、繊維シート中の合成樹脂バインダーの含有量を、中空繊維を含まない繊維シートの合成樹脂バインダーの含有量よりも少なくすることが出来る。

- [0043] 上記多孔質材料シートに上記合成樹脂を塗布または含浸させた後、該多孔質材料シートは常温または加熱乾燥せしめられる。該合成樹脂が熱硬化性樹脂の場合には、加熱乾燥の際該樹脂をB状態にとどめておくと、長期間にわたって成形性が維持され、かつ低温短時間成形が可能になる。
- [0044] 上記合成樹脂を塗布または含浸した上記多孔質材料シートは、該合成樹脂によって剛性、成形性等を付与されるが、上記目的のためには上記合成樹脂は上記多孔質材料シートに対して5〜200質量%、望ましくは10〜100質量%、更に望ましくは20〜70質量%の割合で塗布または含浸させることが望ましい。樹脂含浸量が5質量%を下回ると多孔質材料シートの剛性や成形性が向上せず、また200質量%を上回ると通気性が阻害されて吸音性が低下する。
- [0045] 〔難燃性多孔質材料シート〕（難燃性繊維シート） 上記繊維シートに上記難燃剤カプセルを付着させるには、上記繊維に上記難燃剤カプセルを混合した上でシート化する方法、上記繊維シートに合成樹脂バインダーを塗布または含浸する場合には、該合成樹脂バインダーに混合する方法、上記繊維シートの表面に上記難燃剤カプセルを水に分散した水分散液をスプレー等によって塗布する方法等がある。該水分散液に水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃剤カプセルの繊維シートに対す

る付着力を高めることが出来る。また上記繊維シートに合成樹脂溶液を塗布または含浸させる場合には、該繊維シートに塗布または含浸させた合成樹脂溶液が未乾燥の状態で難燃剤カプセル水分散液を塗布すれば、該合成樹脂によって該難燃剤カプセルを該繊維シートに強固に付着させることが出来る。更に該合成樹脂溶液が水溶液の場合には、水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃剤カプセルの該繊維シートに対する付着力を更に高めることが出来る。

[0046] (難燃性合成樹脂発泡体シート) 上記合成樹脂発泡体シートに上記難燃剤カプセルを付着させるには、例えば、上記合成樹脂発泡体シートに合成樹脂バインダーを塗布または含浸する場合には、該合成樹脂バインダーに混合する方法、上記合成樹脂発泡体シートの表面に上記難燃剤カプセルを水に分散した水分散液をスプレー等によって塗布する方法等がある。該水分散液に水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃剤カプセルの合成樹脂発泡体シートに対する付着力を高めることが出来る。また上記合成樹脂発泡体シートに合成樹脂溶液を塗布または含浸させる場合には、該合成樹脂発泡体シートに塗布または含浸させた合成樹脂溶液が未乾燥の状態で難燃剤カプセル水分散液を塗布すれば、該合成樹脂によって該難燃剤カプセルを該合成樹脂発泡体シートに強固に付着させることが出来る。更に該合成樹脂溶液が水溶液の場合には、水溶性樹脂を添加溶解させておくと、該難燃剤カプセルの該合成樹脂発泡体シートに対する付着力を更に高めることが出来る。

[0047] 上記難燃剤カプセルの水分散液や上記合成樹脂水溶液に添加する水溶性樹脂としては、例えばポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸エステル部分鹼化物、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ハイドロキシエチルセルロース等が例示されるが、更にアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルと、アクリル酸および／またはメタクリル酸との共重合体あるいは該共重合体の微架橋物等のアルカリ可溶性樹脂が使用されてもよい。上記共重合体や微架橋共重合体は通常エマルジョンとして提供される。上記難燃剤カプセルは通常上記、繊維、合成樹脂発泡体等の多孔質材料に対して5〜80質量%付着せしめられる。

[0048] 本発明の繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートは平板状あるいは所定形状に成形されるが、通常成形にはホットプレス成形が適用され、上記繊維

シートに熱膨張性粒体が含有されている場合には、該熱膨張性粒体の加熱膨張は上記プレス成形時に該繊維シートの厚みを規制しつつ行われる。該多孔質材料シートを厚みを規制しつつ含有する該熱膨張性粒体の膨張温度以上に加熱すると、該熱膨張性粒体が膨張する。該多孔質材料シートが特に繊維シートの場合、厚みを規制されているから、該粒体の膨張によって周りの繊維は圧縮され、繊維部分の密度は高くなって剛性が向上する。しかし繊維シート全体としては、空隙率は変わらず、したがって重量も変わらない。本発明の多孔質材料シートはホットプレスにより平板状に成形した後、熱圧プレスにより所定形状に成形されてもよく、また低融点繊維や熱可塑性樹脂バインダーが含まれている場合には、加熱して該低融点繊維や熱可塑性樹脂バインダーを軟化させてからコールドプレスによって所定形状に成形してもよい。本発明の繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートは、複数枚重ねて使用してもよい。本発明の繊維シートは、例えば、自動車の天井材、ダッシュサイレンサ、フードサイレンサ、エンジンアンダーカバーサイレンサ、シリンダーヘッドカバーサイレンサ、ダッシュアウターサイレンサ、ダッシュサイレンサ、フェンダーライナサイレンサ、カウルサイドサイレンサ、天井材、フロアマット、ダッシュボード、ドアトリウム等の自動車用難燃性吸音材料あるいはその基材、あるいは該基材に積層する補強材、表層材、あるいは吸音材、断熱材、建築材料等として有用である。

- [0049] 本発明の多孔質材料シートから得られる成形物の通気抵抗は、 $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ であることが望ましい。ここで通気抵抗 $R (\text{Pa} \cdot \text{s} / \text{m})$ とは通気性材料の通気の種類を表す尺度である。この通気抵抗 R の測定は定常流差圧測定方式により行われる。図1に示すように、シリンダー状の通気路 W 内に試験片 T を配置し、一定の通気量 V (図中矢印の向き)の状態 で図中矢印の始点側の通気路 W 内の圧力 P_1 と、図中矢印の終点 P_2 の圧力差を測定し、次式より通気抵抗 R を求めることが出来る。 $R = \Delta P / V$ ここで、 $\Delta P (= P_1 - P_2)$: 圧力差(Pa)、 V : 単位面積当りの通気量($\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s}$)である。なお通気抵抗 $R (\text{Pa} \cdot \text{s} / \text{m})$ は通気度 $C (\text{m} / \text{Pa} \cdot \text{s})$ と $C = 1 / R$ の関係にある。通気抵抗は、例えば、通気性試験機(製品名: KES-F8-AP1、カトーテック株式会社製、定常流差圧測定方式)によって測定することが出来る。通気抵抗が $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ の範囲にある成形物は吸音性に優れる。

- [0050] また該繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートを表皮材、裏面材、芯材等の他の部材と積層してもよい。本発明の多孔質材料シートの片面または両面に、熱可塑性プラスチックフィルムを介して他の繊維シート等の多孔質材料シートを積層して積層物としても良い。該熱可塑性プラスチックシートは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン系樹脂(ポリオレフィン系樹脂の変性物を含む)、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエステル共重合体、ポリアミド、ポリアミド共重合体等の1種または2種以上の混合物からなるフィルムである。上記積層物は、例えば、Tダイより押し出された熱可塑性プラスチックフィルムを難燃性繊維シートにラミネートし、更にその繊維シートに他の繊維シートを積層して熱圧プレス成形することによって得られる。
- [0051] 上記熱可塑性プラスチックフィルムは予め多孔を設けたフィルムであってもよいし、該フィルムを難燃性繊維シートにラミネートしてからニードル等によって多孔を設けても良いが、繊維シートに例えば、Tダイより押出された加熱軟化状態の熱可塑性プラスチックフィルムをラミネートし、プレス成形すると該フィルムに微細な多孔が形成される。該多孔は、繊維シート表面の毛羽によって形成されるものである。この方法ではフィルムを多孔にする工程を必要としないし、また微細な多孔は製品の吸音性にとって良い影響を及ぼす。
- このように熱可塑性プラスチックフィルムに微細な多孔を設けるにはフィルムの厚みを200 μm 以下にすることが望ましい。しかしフィルムの厚みが10 μm 未満であると積層物の層間接着力が小さくなる。
- [0052] 更に積層物の通気性を確保するためには、該多孔質材料シートと他の多孔質材料シートとをポリエチレン粉末、ポリアミド粉末、エチレン-酢酸ビニル共重合体粉末、フェノール樹脂粉末等のホットメルト接着剤粉末によって接着してもよい。この場合には一方の多孔質材料シートに該ホットメルト接着剤粉末を散布し、該ホットメルト接着剤粉末散布層を加熱軟化せしめて他の多孔質材料シートを圧着するが、通気性を確保するには、該ホットメルト接着剤粉末の散布量を100g/ m^2 以下とする。しかし散布量が1g/ m^2 未満の場合には積層物の層間接着力が小さくなる。上記積層物を所

定形状に成形して得られる積層物の通気抵抗は $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ であることが望ましい。通気抵抗が $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ の範囲にある成形物は吸音性に優れる。

[0053] 以下、本発明を実施例によって説明する。なお本発明は以下に示される実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

[0054] ポリエステル繊維（繊維度：12dtex、繊維長：45mm）60質量%および低融点ポリエステル繊維（繊維度：15dtex、繊維長：40mm）40質量%からなる繊維ウェブに対し、ポリ燐酸アンモニウムをメラミン樹脂で被覆した難燃剤カプセル（粒径 $15 \sim 20 \mu \text{m}$ ）を、該繊維ウェブの目付量に対して5、20、40、60、80質量%の割合で添加混合し、加熱しながら該低融点ポリエステル繊維を結着材として該難燃剤カプセルを繊維に結着させ、目付量 $400 \text{ g} / \text{m}^2$ 、厚さ20mmの難燃性繊維シートを得た。得られた該繊維シートを加熱—冷圧プレス成形して厚さ5mmの成形物をを得た。

[0055] 〔比較例1〕 実施例1において、難燃剤カプセルを繊維ウェブの目付量に対して1、3、100、120質量%の割合で添加した他は実施例1と同様にして成形物を得た。

[0056] 上記実施例1および比較例1で得られた成形物について難燃性、外観を測定した結果を表1に示す。

[0057] 〔表1〕

	難燃剤カプセル 添加量 (%)	難 燃 性 U L 9 4	外 観
実施例 1	5	V - 2	繊維の柔軟性あり、良好
	20	V - 1	"
	40	V - 0	"
	60	V - 0	"
	80	V - 0	繊維表面が僅かに硬くなる。
比較例 1	1	燃 焼	繊維の柔軟性あり、良好
	3	燃 焼	"
	100	V - 0	繊維表面が硬く脆い
	120	V - 0	難燃剤の膜が表面に形成し繊維感無

[0058] 表1から、比較例1において難燃剤カプセルの繊維目付量に対する添加量が5質量％に満たない場合は難燃性が不足し、また80質量％を越える場合は成形物の外観が悪く繊維表面が硬く脆くなる。

実施例 2

[0059] ポリエステル繊維(繊維度:13dtex、繊維長:45mm)75質量％および低融点ポリエステル繊維(軟化点:130℃、繊維度:12dtex、繊維長:40mm)25質量％からなる繊維ウェブを、加熱させながら該低融点ポリエステル繊維を結着材としてシート化繊維(厚さ:20mm、目付量:400g/m²)を製造した。次に合成樹脂バインダーとしてフェノールホルムアルデヒド初期縮合物(50質量％固形分)を該シート化繊維の目付量に対して5、10、50、100、150、200質量％の塗布量になるようにロールにて含浸塗布した後、更にその両面にトリメチルホスフェートがフェノール樹脂で被覆されている難燃剤カプセル(粒径:2〜5μm)を、該シート化繊維の目付量に対し20質量％(片面10質量％)になるよう散布し、130〜140℃で5分間乾燥させ、該シート化繊維をプレキユアすると同時に、該難燃剤カプセルが該シート化繊維の両面に付着した難燃性繊維シートを得た。得られたプレキユア後の該繊維シートを200℃で60秒間熱圧プレス成形し、厚さ8mmの成形物を得た。

[0060] [比較例2] 実施例2において、フェノールホルムアルデヒド初期共縮合物を、該シ

ート化繊維の目付量に対して3、220、250質量%の塗布量になるようにした他は実施例2と同様にして厚さ8mmの成形物を得た。

[0061] 上記実施例2および比較例2で得られた成形物について難燃性、吸音率、通気抵抗を測定した結果を表2に示す。

[0062] [表2]

	繊維に対する樹脂塗布量 (%)	難 燃 性 U L 9 4	吸 音 率 (%) (周波数 H Z)			通気抵抗 (kPa · s/m)
			500	1000	6000	
実施例 2	5	V - 2	2 0	4 5	3 0	0 . 1
	1 0	V - 2	2 5	5 5	5 0	1 . 6
	5 0	V - 1	3 0	6 5	9 5	3 . 7
	1 0 0	V - 1	3 0	7 5	9 0	1 2 . 3
	1 5 0	V - 0	3 0	6 0	8 5	3 8 . 5
	2 0 0	V - 0	2 5	5 5	6 0	9 7 . 2
比較例 1	3	V - 2	1 0	3 0	2 0	0 . 0 5
	2 2 0	V - 0	2 0	3 5	2 0	1 2 0 . 7
	2 5 0	V - 0	5	3 0	1 2	1 5 3 . 4

[0063] 表2から、比較例2において合成樹脂バインダーの塗布量が5質量%未満の場合は、通気抵抗が小さ過ぎて吸音率も低周波から高周波の全域で悪くなり、200質量%を越える場合は、逆に通気抵抗が大きくなってやはり低周波から高周波の全域での吸音率が悪くなる。このように樹脂量によって吸音率が調節出来る。

実施例 3

[0064] 低融点ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 $30\text{g}/\text{m}^2$ の不織布に、アクリル樹脂エマルジョン(50質量%固形分)80質量部と、スルファミン酸アンモニウムをウレタン樹脂で被覆した難燃剤カプセル(50質量%水分散液、粒径 $0.5\sim 2\mu\text{m}$)20質量部を添加混合した含浸液を、該不織布に対して固形分として目付量の40質量%の塗布量になるように含浸せしめ、更にホットメルト接着剤粉末としてポリアミドからなる粉体(融点 150°C 、粒度 $20\sim 30\mu\text{m}$)を該不織布の片面に1、10、50、100 g/m^2 の塗布量で散布し、 $120\sim 130^\circ\text{C}$ で5分間乾燥させ、該アクリル樹脂エマル

ジョンを乾燥させると同時に、該難燃剤カプセルを繊維に結着させた片面ホットメルト接着剤塗布難燃性不織布繊維シートを得た。得られた該不織布繊維シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の15質量%塗布されている目付量800g/m²のガラスウール原綿を用い、該不織布繊維シートのホットメルト接着剤塗布面が基材のガラスウール側になるように重合して、210℃で50秒間熱圧プレス成形し、厚さ8mmの成形物を得た。

[0065] [比較例3] 実施例3において、ホットメルト接着剤粉末の散布量を0.5、120g/m²とした他は実施例3と同様にして厚さ8mmの成形物を得た。

[0066] 上記実施例3および比較例3で得られた成形物について難燃性、吸音率、通気抵抗、接着力を測定した結果を表3に示す。

[0067] [表3]

	接着剤の 塗布量 (g/m ²)	難燃性 U L 9 4	吸 音 率 (%) (周波数 H Z)			通気抵抗 (kPa・s/m)	接着力 (N・cm/25mm)
			500	1000	6000		
実施例 3	1	V-1	25	40	70	0.12	0.12
	10	V-1	30	50	90	1.5	0.18
	50	V-1	30	70	85	7.8	0.20
	100	V-1	28	65	80	75.0	0.30
比較例 3	0.5	V-1	20	40	50	0.08	0.02
	120	V-1	17	35	22	110.0	0.30

[0068] 表3から、比較例3において、ホットメルト接着剤粉末の散布量が1g/m²未満の場合は層間接着力が大巾に低下し、100g/m²を越える場合は通気抵抗が高くなって吸音率が低下する。

実施例 4

[0069] ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量40g/m²の不織布に、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(50質量%固形分)70質量部とポリリン酸アンモニウムをメラミン樹脂で被覆した難燃剤カプセル(50質量%水分散液、粒径15〜20 μm)30質量部を添加混合した含浸液を、該不

織布に固形分として目付量の50質量%の塗布量になるように含浸せしめ、130～140℃で5分間乾燥させ、該スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物をプレキュアさせると同時に、該難燃剤カプセルを該不織布に結着させた難燃性不織布繊維シートを得た。得られた該不織布繊維シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の15質量%塗布されている目付量500g/m²のガラスウール原綿を用い、該表皮材と基材との間に厚さ10、50、100、200 μ mのポリエチレンフィルムを介して重合し、200℃で45秒間熱圧プレス成形し、厚さ10mmの成形物を得た。

[0070] [実施例4-1] 実施例4において、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物をフェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物とした他は実施例4と同様にして厚さ10mmの成形物を得た。

[0071] [比較例4] 実施例4において、ポリエチレンフィルムの厚さを5、220 μ mとした他は実施例4と同様にして厚さ10mmの成形物を得た。

[0072] 上記実施例4、実施例4-1および比較例4で得られた成形物の難燃性、吸音率、通気抵抗、接着力を測定した結果を表4に示す。

[0073] [表4]

	フィルムの厚さ (μ m)	難燃性 UL 94	吸 音 率 (%) (周波数Hz)			通気抵抗 (kPa · s/m)	接着力 (N · cm/25mm)
			500	1000	6000		
実施例 4	10	V-0	30	70	40	0.23	0.12
	50	V-0	40	97	60	7.8	0.18
	100	V-0	40	95	65	20.9	0.20
	200	V-0	35	75	45	95.3	0.30
実施例 4-1	10	V-1	32	70	40	0.21	0.12
	50	V-1	40	95	60	0.75	0.19
	100	V-1	45	90	65	21.0	0.21
	200	V-1	35	78	45	95.1	0.32
比較例 4	5	V-0	15	60	30	0.008	0.08
	220	V-0	10	60	20	127.0	0.30

- [0074] 表4から、比較例4において、フィルムの厚さが10 μ m未満の場合は層間接着力が低下し、吸音率も低下する。また200 μ mを越える場合にはプレス成形時に微細な多孔が形成されにくくなり、通気抵抗が高くなって吸音率が低下する。また合成樹脂バインダーとしてスルホメチルまたはスルフィメチル化された樹脂の方がスルホメチルまたはスルフィメチル化しない樹脂よりも難燃性が向上する。

実施例 5

- [0075] ポリエステル繊維（繊維度：6dtex、繊維長：25mm）60質量%と低融点ポリエステル繊維（繊維度：12dtex、繊維長：35mm）15質量%およびケナフ繊維（繊維径0.1～0.3mm、繊維長：35mm）25質量%からなる繊維ウェブを使用し、ニードルパンチング法によりシート化繊維（目付量：600g/m²、厚さ：10mm）を製造した。スルフィメチル化フェノールーレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物（50質量%固形分）80質量部にポリ燐酸アンモニウムをメラミン樹脂で被覆した難燃剤カプセル（粒径：10～15 μ m）20質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を用いシート化繊維に固形分として目付量の50質量%の塗布量になるように含浸せしめ、100～130℃で5分間乾燥して該シート化繊維をプレキュアし難燃性繊維シートを得た。プレキュア後の該繊維シートを210℃で45秒間熱圧プレス成形し、厚さ8mmの成形物を得た。
- [0076] 〔実施例5-1〕 実施例5において、スルフィメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物をフェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物とした他は実施例5と同様にして厚さ8mmの成形物を得た。
- [0077] 〔比較例5〕 実施例5において、難燃剤カプセルを、ポリ燐酸アンモニウムとした他は実施例5と同様にして厚さ8mmの成形物を得た。
- [0078] 上記実施例5、実施例5-1および比較例5で得られた成形物の難燃性、水／熱サイクル難燃性、吸音率、通気抵抗を測定した結果を表5に示す。
- [0079] 〔表5〕

	難 燃 性 U L 9 4	水／熱サイク ル後の難燃性 U L 9 4	吸 音 率 (%) (周波数 H Z)			通気抵抗 (kPa・s/m)
			500	1000	6000	
実施例 5	V - 0	V - 0	2 0	6 4	9 5	3 . 9
実施例 5 - 1	V - 1	V - 1	2 5	6 5	9 5	3 . 8
比較例 5	V - 0	燃 焼	2 0	6 0	8 0	3 . 0

[0080] 表5から、難燃剤をカプセル化していない比較例5は耐水性の良好な樹脂で被覆されている難燃剤カプセルを用いた実施例5および実施例5-1に比して水／熱サイクル後の難燃性が大巾に低下する。

[0081] 上記実施例、比較例および以下の実施例で得られた成形物の試験方法は下記の通りである。(1) 難燃性 UL94:UL94規格に準じて試験を行った。(2) 外観 成形物の外観を目視にて観察した。(3) 水／熱サイクル難燃性 成形物を40±2℃の水中に1時間浸漬させ、次に100±2℃で3時間乾燥のサイクルを10回行なった後、室温で8時間放置させたものをUL94規格に準じて試験を行った。(4) 吸音率 JIS A 1405「管内法による建築材料の垂直入射吸音率測定法」に準じて垂直入射吸音率を測定した。(5) 通気抵抗 通気性試験機(製品名:KES-F8-AP1、カトーテック株式会社製、定常流差圧測定方法)により測定した。(6) 接着力 成形物の表皮材と基材との接着力をJIS K 6854-2に準じ、引張速度100mm/min.、試料巾25mmで180度剥離試験を行なった。

実施例 6

[0082] ポリエステル繊維(繊度:6dtex、繊維長:60mm)60質量%と、ポリプロピレン繊維(繊度:8dtex、繊維長:45mm)40質量%からなる繊維ウェブを使用し、該ポリプロピレン繊維の融点以上に加熱し、該ポリプロピレン繊維を結着材として目付量1000g/m²、厚さ20mmのシート化繊維を製造した。アクリル樹脂エマルジョン(50質量%固形分)50質量部に難燃剤カプセルとして、「TERRAJU C-60」(商品名:BUDENHEIM IBERICA社製)50質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を用いて該シート化繊維に固形分として目付量の50質量%の含有量になるように含浸せしめ、120〜130℃で7分

間乾燥させて難燃性繊維シートを得た。該繊維シートを200℃で数分間加熱した後、冷圧プレス機で所定形状に成形した。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0であり、通気抵抗は1.6kPa・s/mであり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のルームパーテーションサイレンサや天井材として有用である。

実施例 7

- [0083] ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量40g/m²の不織布に、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(60質量%固形分)40質量部にフッ素系撥水撥油剤(40質量%固形分)3質量部、カーボンブラック分散液(30質量%固形分)1質量部、更に燐・窒素含有難燃剤(40質量%固形分)2質量部および水54質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を該不織布に固形分として目付量の50質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、該含浸液が塗布された不織布の片面に、難燃剤カプセルとして「エクソリットAP462」(商品名:クラリアントジャパン株式会社製)20質量部を水80質量部に添加混合した分散液を、該不織布に固形分として目付量の30質量%の塗布量になるようにスプレー塗布し、120〜140℃で3分間乾燥させ、該不織布をプレキュアして難燃性不織布シートを得た。得られた該不織布シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の15質量%塗布されている目付量600g/m²のガラスウール原綿を用い、該不織布シートの該難燃剤カプセルが塗布されている面が基材に重なるように重合して、210℃で50秒間所定形状に熱圧プレス成形した。この積層成形物の難燃性はUL94規格の5VAであり、通気抵抗は7.9kPa・s/mであり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のフードサイレンサ、ダッシュアウトサイレンサ、エンジンアンダーカバーサイレンサ、シリンダーヘッドカバーサイレンサとして有用である。

実施例 8

- [0084] ポリエステル繊維(繊度:3.5dtex、繊維長:30mm)65質量%とポリエステル中空繊維(中空率:30%、繊度:7dtex、繊維長:50mm)20質量%および低融点ポリエステル繊維(軟化点:120℃、繊度:5dtex、繊維長:50mm)15質量%からなる繊維ウェブを使用し、ニードルパンチング法によってシート化繊維(目付量:80g/m²)を製造した。次にフッ素系撥水撥油剤(40質量%固形分)5質量部とポリビニルアルコ

ール(10質量%固形分水溶液、鹼化度:99mol%)50質量部を水45質量部に添加混合した含浸液を、該シート化繊維に固形分として目付量の10質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、ポリアミドからなるホットメルト接着剤粉末(粒径:15 μ m、融点:140℃)60質量部と難燃剤カプセルとして「TERRAJU C-80」(商品名:BU DENHEIM IBERICA社製)40質量部を添加混合したものを、該含浸液が含浸された該シート化繊維の片面に該シート化繊維の目付量の20質量%の塗布量になるように散布し、145℃で5分間乾燥させ該ポリビニルアルコールおよびホットメルト接着剤により該難燃剤カプセルを繊維に結着させた難燃性繊維シートを得た。得られた該繊維シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の15質量%塗布されている目付量400g/m²のガラスウール原綿を用い、該表皮材の難燃剤カプセルが塗布されている面が基材面に重なるように重合し、180℃で60秒間熱圧プレス成形した。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0で、通気抵抗は7.1kPa・s/mであり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のフードサイレンサ、ダッシュウタサイレンサ、ダッシュサイレンサ、カウルサイドサイレンサとして有用である。

実施例 9

- [0085] 実施例7において、ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量40g/m²の不織布の代りに、ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量40g/m²の不織布の片面に多孔性ポリエチレンフィルムが30 μ mの膜厚でラミネート加工された不織布を用いて難燃剤カプセルの塗布面を多孔性フィルム面とした他は実施例7と同様にして成形物を得た。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0で、通気抵抗は54.5kPa・s/mであり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のフードサイレンサや家電や建材の難燃性吸音材として有用である。

実施例 10

- [0086] ポリエステル繊維(繊度:0.5dtex、繊維長:65mm)60質量%と低融点ポリエステル繊維(繊度:16dtex、繊維長:40mm)25質量%と麻繊維(繊維径:0.02~0.2mm、繊維長:40mm)10質量%および竹繊維(繊維径:0.1~0.2mm、繊維長:10~30mm)5質量%からなる繊維ウェブを加熱させながら該低融点ポリエステル繊維を結着材として目付量500g/m²、厚さ20mmのシート化繊維を製造した。スルフ

イメチル化フェノールー5メチルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(45質量%固形分)65質量部に難燃剤カプセルとして「TERRAJU C-70」(商品名:BUDENHEIM IBERICA社製)30質量部およびパラフィンワックスエマルジョン(50質量%固形分)5質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を用い該シート化繊維に固形分として目付量の50質量%になるよう含浸せしめ、100〜120℃で7分間乾燥して該シート化繊維をプレキュアして難燃性繊維シートを得た。この難燃性繊維シートを200℃で40秒間熱圧し所定形状に成形した。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0であり、通気抵抗は4.8kPa・s/mであり、吸音性や耐候性、剛性に優れ建築や家電の難燃性吸音材として有用である。

実施例 11

- [0087] 衣類や自動車の内装材等として使用した繊維製品のスクラップを解繊して得られた再生繊維70質量%とポリプロピレン繊維30質量%からなるウェブに対し、難燃剤カプセルとして「TERRAJU C-70」(商品名:BUDENHEIM IBERICA社製)80質量部および他の難燃剤として膨張黒鉛(膨張開始温度:300℃、膨張率:150倍、粒径:40 μ m)20質量部を均一に攪拌混合した粉体を該繊維ウェブの目付量の30質量%添加混合し、加熱しながらポリプロピレン繊維を結着材として該難燃剤カプセルと膨張黒鉛粉体を繊維中に均一に結着させ目付量1500g/m²、厚さ30mmの難燃性繊維シートを得た。この難燃性繊維シートを加熱-冷圧プレス成形により所定の形状の成形物を得た。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0で通気抵抗は2.8kPa・s/mであり、吸音性、耐湿、耐候性にも優れ、自動車のダッシュサイレンサやフロアマットやルームパーテーションサイレンサとして有用であった。

実施例 12

- [0088] ポリエステル繊維(繊度:12dtex、繊維長:35mm)50質量%と、低融点ポリエステル繊維(軟化点:110℃、繊度:18dtex、繊維長:30mm)15質量%、ポリ乳酸繊維(繊度:15dtex、繊維長:40mm)35質量%からなる繊維ウェブをニードルパンチング法によってシート化(目付量60g/m²)し、その片面にポリエチレンを25 μ mの膜厚でラミネート加工させたシート化繊維を得た。スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(50質量%固形分)78質量部に難燃剤とてト

リアジン処理メラミン樹脂被覆ポリ燐酸アンモニウム(粒径:15ー20 μ m)20質量部、およびカーボンブラック分散液(30質量%固形分)2質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を該シート化繊維に固形分として目付量の40質量%の塗布量になるように含浸せしめ、140ー150℃で5分間乾燥させ該シート化繊維をプレキュアして難燃性繊維シートを得た。得られた該繊維シートを表皮材とし、実施例10で用いたプレキュアされた難燃性繊維シートを基材とし、該表皮材のポリエチレンラミネート面が基材面と重なるように重合し、200℃で50秒間熱圧して所定形状に成形した。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0で、通気抵抗は60kPa \cdot s/mであり、自動車のダッシュサイレンサやフロアマットとして有用である。

実施例 13

- [0089] ポリエステル繊維(繊度:12dtex、繊維長:60mm)50質量%とアラミド繊維(繊度:8dtex、繊維長:50mm)30質量%と低融点ポリアミド繊維(軟化点:120℃、繊度:10dtex、繊維長:45mm)10質量%とおよびケナフ繊維(繊維径0.1ー0.3mm、繊維長:50mm)10質量%からなる繊維ウェブを使用し、該低融点ポリアミド繊維の融点以上に加熱し、該低融点ポリアミド繊維を結着材として厚さ30mm、目付量600g/m²のシート化繊維を製造した。スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(40質量%固形分)70質量部、熱膨張性粒体として「マツモトマイクロスフェアF-100」(商品名:松本油脂製薬株式会社製)5質量部、およびに難燃剤カプセルとして「TERRAJU C-70」(商品名:BUDENHEIM IBERIC A社製)20質量部および膨張黒鉛(膨張開始温度:300℃、膨張率:150倍、粒径:45 μ m)5質量部を添加混合し含浸液を得た。この含浸液を該シート化繊維に固形分として目付量の40質量%の塗布量になるよう含浸せしめ、120ー130℃で5分間乾燥して該シート化繊維をB状態までプレキュアして難燃性繊維シートを得た。得られた該繊維シートを室温にて10、30、60、180日間放置させた後、200℃で60秒間熱圧して所定形状に成形したところ。成形不良等の異状等がなく、所定形状に成形出来た。この成形物の難燃性はUL94規格のV-0で、通気抵抗は10.3kPa \cdot s/mであり、吸音性、耐候性、剛性に優れ自動車や建材、家電等の難燃性吸音材として有用である。

実施例 14

[0090] ポリエチレンが $20\mu\text{m}$ の厚さでラミネートされたポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量 $40\text{g}/\text{m}^2$ の不織布に、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(50質量%固形分)86質量部にフッ素系撥水撥油剤(40質量%固形分)3質量部、カーボンブラック分散液(30質量%固形分)3質量部、ワックス系内部離型剤2質量部および軟化剤として環式燐酸エステル6質量部を添加混合して含浸液を得た。この含浸液を該不織布に固形分として目付量の30質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、ホットメルト接着剤としてヘキサメチレンテトラミンが添加されたノボラック型フェノール樹脂粉末(粒径: $50\mu\text{m}$ 、軟化点: $115\sim 120^\circ\text{C}$)10質量部に難燃剤カプセルとして「ノンネンR-948-5」(商品名:丸菱油化工業株式会社製)20質量部、他の難燃剤として環式燐酸エステル3質量部、カーボンブラック分散液(30質量%固形分)3質量部、および水64質量部を添加混合した溶液を、該不織布のポリエチレンのラミネートされた面に $100\text{g}/\text{m}^2$ の塗布量でスプレー塗布した後 $130\sim 140^\circ\text{C}$ で4分間乾燥させ、該スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物をB状態にプレキュアさせた難燃性不織布シートを得た。得られた該不織布シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の20質量%塗布されている目付量 $600\text{g}/\text{m}^2$ のガラスウール原綿を用い、該表皮材のポリエチレンラミネート面が基材面となるように重合し、 200°C で60秒間熱圧プレス成形し所定形状に成形した。この成形物は熱硬化性ホットメルト接着剤がプレス時に硬化することにより表皮材と基材との熱時による接着性が充分良好であり、加熱プレス成形時の脱着が複雑な形状であっても非常に容易であった。不織布シートの放置安定性も良好で、該成形物の難燃性はUL94規格のV-0で、通気抵抗は $30.5\text{kPa}\cdot\text{s}/\text{m}$ であり、吸音性も優れ、自動車のフードサイレンサ、ダッシュアウタサイレンサ、ダッシュサイレンサ、シリンダーヘッドカバーサイレンサ、エンジンアンダーカバーサイレンサとして有用である。

実施例 15

[0091] 実施例14で用いた難燃性不織布シート表皮材を実施例13で用いたシート化繊維を基材として重合し、 200°C で60秒間熱圧プレス成形し所定形状に成形したところ、実

施例14と同様に、加熱プレス時の型からの脱着も容易で、該成形物の難燃性はUL94規格のV-0で、通気抵抗は40.6kPa・s/mであり、また表皮材、基材とも室温放置6ヶ月後でも成形が出来、吸音性良好である自動車や建材、家電等の難燃性吸音材として有用である。

実施例 16

- [0092] ポリエステル繊維(繊維度:11dtex、繊維長:50mm)70質量%と低融点ポリエステル繊維(繊維度:15dtex、繊維長:45mm)30質量%からなる繊維ウェブを使用し、ニードルパンチング法によってシート化繊維(目付量:100g/m²)を製造した。スルホメチル化フェノール-アルキルレゾルシン-ホルムアルデヒド初期縮合物(50質量%固形分)40質量部、フッ素系撥水撥油剤(40質量%固形分)3質量部、カーボンブラック分散液(50質量%固形分)2質量部、および難燃剤として環式燐酸エステル10質量部、離型剤としてワックスエマルジョン(50質量%固形分)3質量部、水42質量部に添加混合した含浸剤を得た。該含浸剤を該シート化繊維に固形分として目付量の20質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、更に難燃剤カプセルとして「TERRAJU C-70」(商品名:BUDENHEIM IBERICA社製)20質量部、ホットメルト接着剤としてポリアミドからなる粉体(融点:130℃、粒径:10-30μm)10質量部、カーボンブラック分散液(50質量%固形分)2質量部、水68質量部を添加混合した溶液を、該含浸剤が含浸されたシート化繊維の片面に固形分として目付量の30質量%になるようスプレー塗布し、130-140℃で5分間乾燥して該シート化繊維をB状態までプレキュアして難燃性繊維シートを得た。得られた該繊維シートを表皮材とし、基材としてフェノール樹脂が目付量の15質量%の塗布されている目付量600g/m²のガラスウール原綿を用い、該表皮材のスプレー塗布面が基材面と重なるように重合し、200℃で50秒間熱圧プレス成形し所定形状に成形した。この成形物の難燃性はUL94規格の5VAで、通気抵抗は9.6kPa・s/mであり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のフードサイレンサ、ダッシュアウタサイレンサ、ダッシュサイレンサ、カウルサイドサイレンサとして有用である。

実施例 17

- [0093] 実施例16で用いた表皮材を実施例13で用いた難燃性繊維シートを基材として重合

し、200℃で50秒間熱圧プレス成形し所定形状に成形した。この成形物の難燃性はUL94規格の5VBで、通気抵抗は10.3kPa・s/mであり、吸音性および耐水、耐候性にも優れ、自動車のフードサイレンサ、ダッシュアウタサイレンサ、ダッシュサイレンサ、カウルサイドサイレンサとして有用である。

実施例 18

[0094] ポリエステルオールからなる厚さ20mm、300g/m²のエステル系発泡ウレタンフォーム(合成樹脂発泡体シート)に、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(45質量%固形分)50質量部にフッ素系撥水撥油剤(40質量%固形分)3質量部、カーボンブラック分散液(30質量%固形分)2質量部、難燃剤カプセル(商品名:TERRAJU C-70、BUDENHEIM IBERICA社製)20質量部他の難燃剤として環式リン酸エステル5質量部、水20質量部からなる含浸剤を、該発泡ウレタンフォームに固形分として全質量の30質量%になるように含浸せしめた後、130〜140℃で5分間乾燥してB状態までプレキュアして難燃性多孔質材料シートを得た。得られた該難燃性多孔質材料シートを210℃で60秒間熱圧プレス成形し、厚さ8ミリの成形物を得た。

[0095] [比較例6] 実施例18において、難燃剤カプセルを、ポリリン酸アンモニウムとしたこと以外は同様にして厚さ8mmの成形物を得た。上記実施例18、比較例6で得られた成形物の難燃性、水／熱サイクル難燃性、吸音率、通気抵抗を測定した。結果は表6に示した。

[0096] [表6]

	難燃性 U L 9 4	水／熱サイク ル後の難燃性 U L 9 4	吸 音 率 (%) (周波数 H Z)			通気抵抗 (kPa・s/m)
			500	1000	6000	
実施例 1 8	V - 0	V - 0	2 5	7 5	9 8	2 . 8
比較例 6	V - 1	燃 焼	2 8	7 5	9 8	2 . 9

[0097] 表6に示された結果より、カプセル化されていない難燃剤を使用した比較例6は、耐水性の良好な樹脂で被覆された難燃剤カプセルを用いた実施例17と比較して、水／熱サイクルの難燃性が大幅に低下することが確かめられた。

実施例 19

- [0098] 実施例18で得られたB状態の難燃性多孔質材料シートを基材とし、さらに上記実施例8で得られた難燃性多孔質材料シート(難燃性繊維シート)を表皮材とし、該基材と表皮材を重合し、200℃で60秒間、ホットプレスして所定形状に成形した。この成形物の難燃性は、UL94規格でV-0、通気抵抗は3.6kPa・s/mであった。該成形物は、吸音性および耐水性にも優れ、自動車のフードサイレンサやダッシュサイレンサ、天井材として有用である。

実施例 20

- [0099] ポリエステル繊維からなるスパンボンド法による目付量40g/m²の不織布に、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(50質量%固形分)45質量部にカーボンブラック分散液(30質量%固形分)1質量部、フッ素系撥水撥油剤(40質量%固形分)3質量部および水51質量部を添加混合した含浸液を用い、該不織布に固形分として目付量の15質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、該不織布裏面にポリビニルアルコール(5質量%固形分水溶液、鹼化度:99mol%)70質量部、ポリアミドからなるホットメルト粉末接着剤(粒径:20μm、融点:150℃)5質量部、難燃剤カプセル(商品名:TERRAJU C-70、BUDENHEIM IBERICA社製)25質量部を添加混合した水溶液を該不織布の片面に固形分として不織布目付量の20質量%の塗布量になるようにスプレー塗布し、150℃で5分間乾燥して、難燃性繊維シート(難燃性多孔質材料シート)を得た。さらに基材として、ポリエーテルポリオールからなる、厚さ15mm、重量200g/m²のエーテル系発泡ポリウレタンフォーム(合成樹脂発泡体シート)に、スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(50質量%固形分)45質量部にカーボンブラック分散液(30質量%固形分)1質量部、フッ素系撥水撥油剤(40質量%固形分)3質量部および水51質量部を添加混合した含浸液を用い、該発泡ウレタンフォームに固形分として全質量の10質量%の塗布量になるように含浸せしめた後、ポリビニルアルコール(5質量%固形分水溶液、鹼化度:99mol%)50質量部、アクリルエマルジョン(50質量%固形分)20質量部、ポリアミドからなるホットメルト粉末接着剤(粒径:20μm、融点:150℃)5質量部、膨張黒鉛(膨張開始温度:300℃、膨張率:150倍、

粒径:40 μ m)5質量部、難燃剤カプセル(商品名:TERRAJU C-70、BUDENHEIM IBERICA社製)20質量部を添加混合した水溶液を該発泡ポリウレタンフォームの両面に、固形分として重量の30質量%(片面:15質量%)の塗布量になるようにスプレー塗布し、150°Cで8分乾燥させて、難燃性発泡ポリウレタンフォーム(難燃性合成樹脂発泡体シート)からなる基材を得た。該基材の両面に、上記難燃性繊維シートの裏面を重ね合わせ、200°Cで60秒間ホットプレスして所定形状に成形して成形物を得た。該成形物の難燃性は、UL94規格でV-0、通気抵抗は4.1kPa・s/mであった。該成形物は、吸音性および耐水性にも優れ、自動車のフードサイレンサやダッシュサイレンサ、エンジンアンダーカバーサイレンサ、天井材として有用である。

産業上の利用可能性

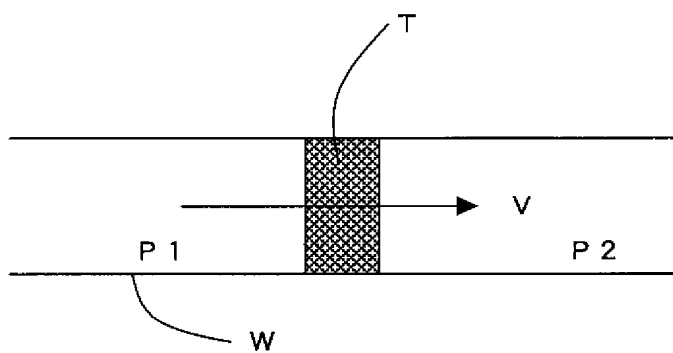
- [0100] 本発明の繊維シート、合成樹脂発泡体シート等の多孔質材料シートは高い難燃性を有し、かつ吸音性も良好であるから、例えば自動車や建築物等の難燃性吸音材料等に極めて有用である。

請求の範囲

- [1] 多孔質材料に難燃剤を合成樹脂被膜で被覆した難燃剤カプセルを付着せしめたことを特徴とする難燃性多孔質材料シート。
- [2] 該難燃剤カプセルは多孔質材料に対して5〜80質量%添加されている請求項1に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [3] 該難燃剤は水溶性であり、該合成樹脂被膜は水不溶性である請求項1または請求項2に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [4] 該多孔質材料は繊維である請求項1に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [5] 該繊維は中空繊維であるかまたは中空繊維が混合されている請求項1〜請求項4に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [6] 該繊維には融点180℃以下の低融点繊維が混合されている請求項1〜請求項5に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [7] 該繊維には合成樹脂バインダーが繊維に対して5〜200質量%添加されている請求項1〜請求項6に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [8] 該合成樹脂バインダーは水溶液である請求項7に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [9] 該水溶液には水溶性樹脂が溶解されている請求項8に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [10] 該合成樹脂バインダーはフェノール系樹脂であり、スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されている請求項9または請求項10に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [11] 該多孔質材料は合成樹脂発泡体である請求項1に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [12] 該合成樹脂発泡体には合成樹脂バインダーが合成樹脂発泡体に対して5〜200質量%添加されている請求項11に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [13] 該合成樹脂バインダーは水溶液である請求項12に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [14] 該水溶液には水溶性樹脂が溶解されている請求項13に記載の難燃性多孔質材料シート。

- [15] 該合成樹脂バインダーはフェノール系樹脂であり、スルホメチル化および／またはスルフィメチル化されている請求項12または請求項13に記載の難燃性多孔質材料シート。
- [16] 請求項1～請求項15に記載の難燃性多孔質材料シートを所定形状に成形したことを特徴とする成形物。
- [17] 通気抵抗が $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ である請求項16に記載の成形物。
- [18] 請求項1～請求項15に記載の難燃性多孔質材料シートの片面または両面に他の多孔質材料シートを積層したことを特徴とする積層物。
- [19] 難燃性多孔質材料シートの片面または両面に厚さ $10 \sim 200 \mu \text{m}$ の熱可塑性プラスチックフィルムを介して他の多孔質材料シートを積層した請求項18に記載の積層物。
- [20] 難燃性多孔質材料シートの片面または両面にホットメルト接着剤粉末を $1 \sim 100 \text{ g} / \text{m}^2$ の割合で散布し、該ホットメルト接着剤粉末散布層を介して他の多孔質材料シートを積層した請求項19に記載の積層物。
- [21] 請求項18～請求項19に記載の積層物を所定形状に成形したことを特徴とする成形物。
- [22] 通気抵抗が $0.1 \sim 100 \text{ kPa} \cdot \text{s} / \text{m}$ である請求項21に記載の成形物。
- [23] 請求項16、請求項17、請求項21および請求項22のいずれかに記載の成形物からなることを特徴とする自動車用難燃性吸音材料。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B32B5/18, B60R13/02, D06M11/72, 13/292, 15/41, 15/423, 23/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B5/18, B60R13/02, D06M11/72, 13/292, 15/41, 15/423, 23/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-13037 A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), (Family: none)	1-6, 11-15 7-10, 16-23
X Y	JP 11-323015 A (Toray Industries, Inc.), 26 November, 1999 (26.11.99), (Family: none)	1-6, 11-15 7-10, 16-23
Y	JP 2000-234271 A (Nagoya Oilchemical Co., Ltd.), 29 August, 2000 (29.08.00), (Family: none)	7-10, 16-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May, 2005 (12.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-327797 A (Nagoya Oilchemical Co., Ltd.), 28 November, 2000 (28.11.00), (Family: none)	7-10, 16-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B5/18, B60R13/02, D06M11/72, 13/292, 15/41, 15/423, 23/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B32B5/18, B60R13/02, D06M11/72, 13/292, 15/41, 15/423, 23/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 9-13037 A (日本カーバイド工業株式会社) 1997. 01. 14 (ファミリーなし)	1-6, 11-15 7-10, 16-23
X Y	JP 11-323015 A (東レ株式会社) 1999. 11. 26 (ファミリーなし)	1-6, 11-15 7-10, 16-23
Y	JP 2000-234271 A (名古屋油化株式会社) 2000. 08. 29 (ファミリーなし)	7-10, 16-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 05. 2005

国際調査報告の発送日

31. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4 S

9 1 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-327797 A (名古屋油化株式会社) 2000. 11. 28 (ファミリーなし)	7-10, 16-23